

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP02000042388A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000042388 A  
TITLE: HYDROGEN PURIFYING MEMBRANE AND PRODUCTION OF  
HYDROGEN  
PUBN-DATE: February 15, 2000

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
SAKANO, MITSURU N/A  
IWAMURA, YASUHIRO N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD N/A

APPL-NO: JP10215337  
APPL-DATE: July 30, 1998

INT-CL (IPC): B01D071/02, B01D053/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the purifying efficiency of hydrogen and to efficiently purify hydrogen at low temp. by using a substrate made of Pd or its alloy, forming a coating layer of CaO or CaO-Pd mixture on the substrate, and forming a Pd layer on the coating layer.

SOLUTION: The hydrogen purifying membrane is produced by forming a coating layer 12 of CaO or a CaO-Pd mixture on a substrate 11 made of Pd or its alloy, and further forming a Pd layer 13 on the coating layer 12. The region 14 in contact with the Pd layer 13 has high hydrogen pressure, while the opposite side is a region 15 with low hydrogen pressure. Therefore, the hydrogen flow 16 is produced from the region 14 to the region 15 and the hydrogen gas not purified can be purified. Or, by constituting the membrane in such a manner that the unpurified hydrogen gas is passed through the hydrogen purifying

membrane and that the opposite side is kept in a lower pressure state than the occluding side of the unpurified hydrogen gas, the purification efficiency of hydrogen can be increased and hydrogen can be efficiently purified even at low temp.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-42388

(P2000-42388A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 D 71/02 53/22	5 0 0	B 0 1 D 71/02 53/22	5 0 0 4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-215337

(22)出願日 平成10年7月30日(1998.7.30)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 坂野 充

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72)発明者 岩村 康弘

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 4D006 GA41 KA12 MA07 MA31 MB03

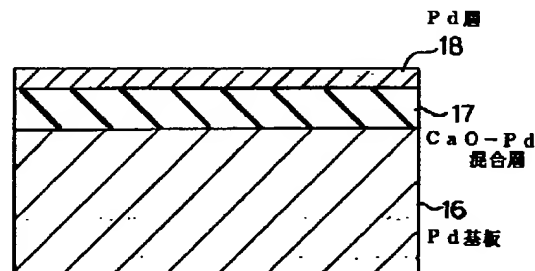
MB15 MC02 MC03

(54)【発明の名称】 水素精製膜及び水素製造方法

(57)【要約】

【課題】効率よく水素を精製できることを課題とする。

【解決手段】Pdからなる基板16と、この基板16上に形成されたCaO-Pd混合層17と、この混合層17上に形成されたPd層18とを具備することを特徴とする水素精製膜。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pd又はその合金からなる基板と、この基板上に形成されたCaO又はCaO-Pd混合からなる被覆層と、この被覆層上に形成されたPd層とを具備することを特徴とする水素精製膜。

【請求項2】 前記被覆層及びPd層の厚みは、それぞれ1 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1記載の水素精製膜。

【請求項3】 請求項1もしくは請求項2記載の水素精製膜に未精製水素ガスを通じて、反対側を未精製水素ガスの吸蔵側より低圧状態に保つことを特徴とする水素製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高効率で水素を精製する水素精製膜、及びこの水素精製膜を用いた水素製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の水素精製装置では、図2に示すように、未精製水素ガス容器1と連結した精製水素ガス容器2内にPd又はPd-AgのようなPdの合金製膜3を水素精製膜として用いて、400～500℃の条件で作動している。そして、水素精製膜の片側から未精製水素ガスを通じて、反対側で膜を透過してきた高純度の水素を取り出すことで水素を精製している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の水素精製膜では、精製膜中で水素を透過しやすくするために、作業温度を高く保つ必要があった。しかし、水素の透過のしやすさを表す指標である水素の拡散定数が作業温度500℃で1.6 $\times 10^{-4}$ cm<sup>2</sup>/sにどとまっており、効率よく水素を精製できなかった。

【0004】本発明はこうした事情を考慮してなされたもので、Pd又はその合金からなる基板上に形成されたCaO又はCaO-Pd混合からなる被覆層、Pd層を順次形成した構成とすることにより、水素の精製効率を高めるだけでなく、室温のような低温においても効率よく水素を精製可能な水素精製膜を提供することを目的とする。

【0005】また、本発明は、前記水素精製膜に未精製水素ガスを通じて、反対側を未精製水素ガスの吸蔵側より低圧状態に保つことにより、水素の精製効率を高めるだけでなく、室温のような低温においても効率よく水素を精製可能な水素製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明は、Pd又はその合金からなる基板と、この基板上に形成されたCaO又はCaO-Pd混合からなる被覆層と、この被覆層上に形成されたPd層とを具備することを特徴とす

る水素精製膜である。

【0007】第1の発明において、前記被覆層及びPd層の厚みは、それぞれ1 $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0008】本願第2の発明は、前記水素精製膜に未精製水素ガスを通じて、反対側を未精製水素ガスの吸蔵側より低圧状態に保つことを特徴とする水素製造方法である。

【0009】図1は、本発明に係る水素精製膜の説明図を示す。図中の付番11は、Pd又はその合金からなる基板である。この基板11上に形成されたCaO又はCaO-Pd混合からなる被覆層12が形成され、この被覆層12上にPd層13が形成されている。こうした構成の水素精製膜のPd層13側は水素圧力が高い領域14となっており、その反対側は水素圧力が低い領域15となっている。水素圧力が高い領域14側から水素圧力が低い領域15側に向って水素の流れ16がある。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例に係る水素精製膜を図4を参照して説明する。

【0011】図中の付番16は、Pdからなる基板である。この基板16上には、厚さ90nmのCaO-Pd混合層（被覆層）17、厚さ40nmのPd層18が順次形成されている。かかる構成の水素精製膜は、基板16を表面不純物の除去のため王水でエッチングした後、基板16の片側にイオンビームスパッタ法で前記CaO-Pd混合層17を被覆し、更にその上に前記Pd層18を被覆することにより形成する。

【0012】図3は、本実験例で用いた水素精製装置の構成を示す説明図である。なお、実際に水素を精製する際には従来方式の水素精製装置を用いる。

【0013】図中の付番21は試料としての水素精製膜であり、この水素精製膜21の被覆を施した側に水素吸蔵容器22が配置され、反対側に真空容器23が配置されている。ここで、前記水素吸蔵容器22と真空容器23と水素精製膜21との間は気密的に閉じてあり、水素精製膜21の部分のみで水素が透過できるようになっている。前記水素吸蔵容器22には、第1バルブ24aを介装した配管25aを介して原料ガス容器26が連結されている。前記真空容器23には質量分析器27が設けられている。前記真空容器23には、第2バルブ24bを介装した配管25bを介して精製ガス容器28が連結されている。前記水素吸蔵容器22には、第3バルブ24cを介装した配管25cを介して真空排気用ポンプ29が連結されている。この真空排気用ポンプ29と前記真空容器23とは、第4のバルブ24dを介装した配管25dにより連結されている。

【0014】こうした構成の水素精製装置を用いて水素を製造する場合は、次のようにして行なう。

【0015】(1) まず、第2のバルブ24b、第3のバルブ24c、第4のバルブ24dを開け、水素吸蔵容器22、真

3

空容器23及び精製ガス容器28を真空排気しておく。

【0016】次に、第3のバルブ24c及び第4のバルブ24dを閉じ、第1のバルブ24aを開けて、原料ガス容器26から未精製の水素ガスを水素吸蔵容器22に導入して、水素吸蔵容器22側の水素圧力を高くする。真空容器23内は水素圧力が低くなっているため、水素精製膜21内を水素が拡散して真空容器23側に透過する。未精製水素ガス中の水素以外のガスは水素精製膜21内を拡散できないので、水素精製膜21を通すことにより、未精製水素ガスを精製することができる。そして、水素精製膜21を透過した水素ガスを精製ガス容器28で回収する。

【0017】(2) 水素を精製する際は水素吸蔵容器22内の水素圧力を高くし、水素吸蔵容器22と真空容器23との間に水素圧力差さえ生じれば、水素を精製することはできるが、本実験例では水素精製膜21の水素透過速度を評価するために、真空容器23内を真空排気用ポンプ29で排気して実験を行った。

【0018】真空排気用ポンプ29の排気速度が一定の場合、質量分析器27を用いることにより、水素精製膜21を透過して放出される水素ガス量を計測できるのでその時間変化から水素精製膜21での水素透過速度を見積もった。一方、水素吸蔵容器22内の水素の圧力は常に1 atm (1.013×10<sup>5</sup> Pa)としておき、水素精製膜21の作動温度は23℃(296 K)で実験を行なった。

【0019】ところで、水素精製膜21の水素透過速度をJとすると、Jは下記数1に示す通りとなる。

【数1】

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

但し、D：拡散定数、c：濃度、x：拡散方向

透過速度は水素精製膜21中の水素の濃度勾配、即ち水素精製膜21の水素圧力差に比例する。よって、本実験では水素の透過のしやすさを表す指標として、水素圧力差に依存しないような拡散定数を用いた。なお、拡散定数を求める際は、水素は膜内部を水素吸蔵容器22側から真空容器23側へ1次元的に透過すると仮定して求めた。この前提条件で下記数1に示す方程式を解くと、下記数2となり、拡散定数が求まる。

【数2】

$$\ln(1 - J(t)/J_{\infty}) = C - (\pi^2 D / 4 l^2) t$$

但し、C：定数、t：未精製水素ガス導入後の時間、

l：水素精製膜の厚さ、D：拡散定数、

J(t)：水素透過速度、

J<sub>∞</sub>：定常状態での水素透過速度、

このように、上記実施例に係る水素精製膜は、Pdからなる基板16上に、厚さ90 nmのCaO-Pd混合層(被覆層)17、厚さ40 nmのPd層18が順次形成された構成となっている。かかる構成の水素精製膜構造を用いて水素を製造するときは、前記膜に未精製水素ガスを

4

通じて、反対側を未精製水素ガスの吸蔵側より低圧状態に保つため、従来の水素精製膜より水素透過速度が早くなり、効率よく水素を精製できる。

【0020】事実、水素製造膜として図4の試料を用いた場合の、膜単位面積当たりの水素透過速度は図5に示す通りである。図5において、横軸は未精製水素ガス導入開始後の時間を示し、縦軸は膜単位面積当たりの水素透過速度を示す。図5で示した水素ガスの放出特性より、水素の拡散定数は2.6×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/sと求まる。この値は、従来の水素精製膜の23℃における水素の拡散定数6.8×10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/sと比べて約3.8倍になっており、水素透過速度が速くなったことを表している。

【0021】次に、本実験例で用いた水素精製膜の作業温度500℃での水素の拡散定数を考えてみる。パラジウム中での水素の拡散定数Dは温度の関数として、

$$D = 2.59 \times 10^{-3} \exp(-21520 \text{ (J)} / RT) \text{ (cm}^2 \text{ / s)}$$

但し、R=8.31 (J/k)：気体定数、T (K)：温度

となることが分かっている。よって、23℃での拡散定数をD<sub>RT</sub>、温度T<sub>1</sub> (K)での拡散定数をD<sub>T1</sub>とすると、D<sub>T1</sub>/D<sub>RT</sub>は

$$D_{T1} / D_{RT} = \exp(8.63 - 2590 \text{ (K)} / T_1)$$

となる。よって、前記試料を従来の水素精製法で行っているような、作業温度500℃で用いた場合の水素の拡散定数は5.1×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/sとなる。この値は、作業温度500℃における、従来の水素生成方法での水素の拡散定数1.6×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/sと比べて3.2倍になっており、水素透過速度が速くなったことを表している。

【0022】なお、上記実施例では、水素精製膜の一構成である被覆層がCaO-Pd混合層である場合について述べたが、これに限定されず、CaO層でもよい。

【0023】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の水素精製膜によれば、Pd又はその合金からなる基板上に形成されたCaO又はCaO-Pd混合からなる被覆層、Pd層を順次形成した構成とすることにより、水素の精製効率を高めるだけでなく、室温のような低温においても効率よく水素を精製できる。

【0024】また、本発明の水素製造方法は、前記水素精製膜に未精製水素ガスを通じて、反対側を未精製水素ガスの吸蔵側より低圧状態に保つことにより、水素の精製効率を高めるだけでなく、室温のような低温においても効率よく水素を精製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素精製膜の説明図。

【図2】従来方式の水素精製装置の説明図。

【図3】本発明に係る水素精製装置の説明図。

【図4】本発明の一実施例に係る水素精製膜の断面図。

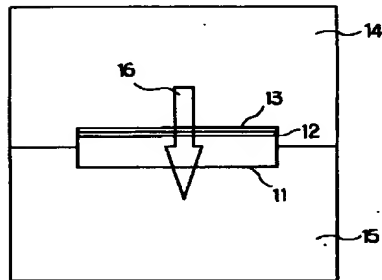
【図5】図4の水素精製膜を用いた場合の時間と水素透過速度の関係を示す特性図。

【符号の説明】

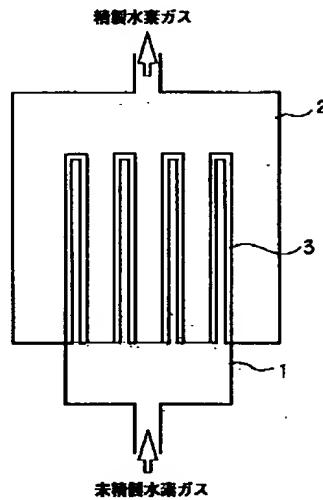
16…Pd基板、  
17…CaO-Pd混合層、  
18…Pd層、

21…水素精製膜、  
22…水素吸蔵容器、  
23…真空容器、  
24a, 24b, 24c, 24d…バルブ、  
26…原料ガス容器、  
27…質量分析器、  
28…精製ガス容器、  
29…真空排気用ポンプ。

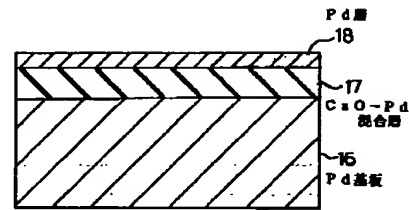
【図1】



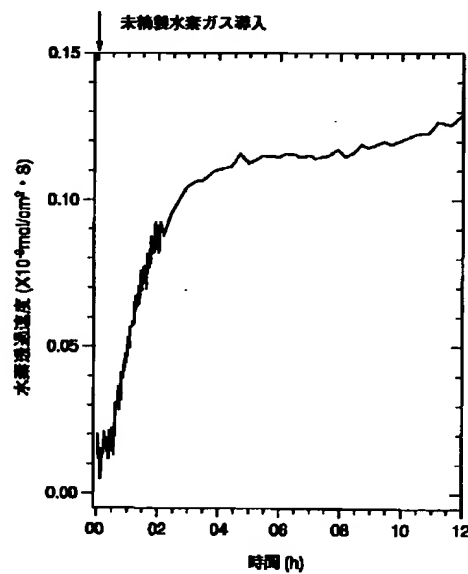
【図2】



【図4】



【図5】



【図3】

